



PCT
WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales Büro
INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

<p>(51) Internationale Patentklassifikation ⁶ : C08F 8/30, C08K 5/17, D04H 1/64, D06M 15/263, D06N 3/04</p>	A1	<p>(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 97/31036 = EP 882 074</p> <p>(43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 28. August 1997 (28.08.97)</p>
<p>(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP97/00770</p> <p>(22) Internationales Anmeldedatum: 19. Februar 1997 (19.02.97)</p> <p>(30) Prioritätsdaten: 196 06 394.9 21. Februar 1996 (21.02.96) DE</p> <p>(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; D-67056 Ludwigshafen (DE).</p> <p>(72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): HUMMERICH, Rainer [DE/DE]; Großer Riedweg 17, D-67551 Worms (DE). KISTENMACHER, Axel [DE/DE]; Grünerstrasse 14, D-67061 Ludwigshafen (DE). DENZINGER, Walter [DE/DE]; Wormser Landstrasse 65, D-67346 Speyer (DE). SCHOR-NICK, Gunnar [DE/DE]; Dr.-Konrad-Adenauer-Strasse 8, D-67271 Neuleiningen (DE). RECK, Bernd [DE/DE]; Beim Bergtor 14, D-67269 Grünstadt (DE). WEBER, Manfred [DE/DE]; Tannhäusering 79, D-68199 Mannheim (DE).</p> <p>(74) Gemeinsamer Vertreter: BASF AKTIENGESELLSCHAFT; D-67056 Ludwigshafen (DE).</p>	<p>(81) Bestimmungsstaaten: AU, BG, BR, CA, CN, CZ, GE, HU, IL, JP, KR, LV, MX, NO, NZ, PL, RO, SG, SI, SK, TR, UA, US, eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).</p> <p>Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist. Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.</i></p>	
<p>(54) Title: FORMALDEHYDE-FREE AQUEOUS BINDERS</p> <p>(54) Bezeichnung: FORMALDEHYDFREIE, WÄSSRIGE BINDEMITELE</p> <p>(57) Abstract</p> <p>Formaldehyde-free aqueous binders containing: A) a polymer consisting of 5 to 100 wt% of an ethylenically unsaturated acid anhydride or an ethylenically unsaturated bicarboxylic acid, the carboxylic acid groups of which can form an anhydride group, and B) an alkanol amine with at least two hydroxyl groups.</p> <p>(57) Zusammenfassung</p> <p>Formaldehydfreie, wässrige Bindemittel, enthaltend: A) ein Polymerisat, welches zu 5 bis 100 Gew.-% aus einem ethylenisch ungesättigten Säureanhydrid oder einer ethylenisch ungesättigten Dicarbonsäure, deren Carbonsäuregruppen eine Anhydridgruppe bilden können, besteht und B) ein Alkanolamin mit mindestens zwei Hydroxylgruppen.</p>		

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AM	Armenien	GB	Vereinigtes Königreich	MX	Mexiko
AT	Österreich	GE	Georgien	NE	Niger
AU	Australien	GN	Guinea	NL	Niederlande
BB	Barbados	GR	Griechenland	NO	Norwegen
BE	Belgien	HU	Ungarn	NZ	Neuseeland
BF	Burkina Faso	IE	Irland	PL	Polen
BG	Bulgarien	IT	Italien	PT	Portugal
BJ	Benin	JP	Japan	RO	Rumänien
BR	Brasilien	KE	Kenya	RU	Russische Föderation
BY	Belarus	KG	Kirgisistan	SD	Sudan
CA	Kanada	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SE	Schweden
CF	Zentrale Afrikanische Republik	KR	Republik Korea	SG	Singapur
CG	Kongo	KZ	Kasachstan	SI	Slowenien
CH	Schweiz	LI	Liechtenstein	SK	Slowakei
CI	Côte d'Ivoire	LK	Sri Lanka	SN	Senegal
CM	Kamerun	LR	Liberia	SZ	Swasiland
CN	China	LK	Litauen	TD	Tschad
CS	Tschechoslowakei	LU	Luxemburg	TG	Togo
CZ	Tschechische Republik	LV	Lettland	TJ	Tadschikistan
DE	Deutschland	MC	Monaco	TT	Trinidad und Tobago
DK	Dänemark	MD	Republik Moldau	UA	Ukraine
EE	Estland	MG	Madagaskar	UG	Uganda
ES	Spanien	ML	Mali	US	Vereinigte Staaten von Amerika
FI	Finnland	MN	Mongolei	UZ	Usbekistan
FR	Frankreich	MR	Mauretanien	VN	Vietnam
GA	Gabon	MW	Malawi		

Formaldehydfreie, wäßrige Bindemittel

Beschreibung

5

Die Erfindung betrifft formaldehydfreie, wäßrige Bindemittel, enthaltend

- 10 A) ein durch radikalische Polymerisation erhaltenes Polymerisat, welches zu 5 bis 100 Gew.-% aus einem ethylenisch ungesättigten Säureanhydrid oder einer ethylenisch ungesättigten Dicarbonsäure, deren Carbonsäuregruppen eine Anhydridgruppe bilden können, besteht und
- 15 B) ein Alkanolamin mit mindestens zwei Hydroxylgruppen, wobei das wäßrige Bindemittel weniger als 1,5 Gew.-%, bezogen auf die Summe von A) + B), eines Phosphor enthaltenden Reaktionsbeschleunigers enthält.
- 20 Desweiteren betrifft die Erfindung die Verwendung der Bindemittel als Beschichtungsmittel, Imprägnierungsmittel und Bindemittel für Faservliese.

- Die Verfestigung von flächenförmigen Fasergebildnen, sog. Faser-
- 25 vliesen, erfolgt zum Beispiel rein mechanisch durch Vernadelung oder Wasserstrahlverfestigung eines naß- oder luftgelegten Vlieses oder durch chemische Verfestigung der Vliese mit einem polymeren Bindemittel. Die Bindemittelapplikation erfolgt in der Regel durch Imprägnieren, Sprühen oder Beschichten. Zur Erhöhung
- 30 der Naß- und Wärmestandfestigkeit der Vliese werden vielfach Bindemittel, welche Formaldehyd abspaltende Vernetzer enthalten, eingesetzt. Zur Vermeidung von Formaldehydemissionen ist der Fachmann bestrebt, Alternativen zu den bisher bekannten Bindemitteln zur Verfügung zu stellen.

35

- Aus der US 4 076 917 sind Bindemittel bekannt, welche carbon-
- säure- oder anhydridhaltige Polymerisate und β -Hydroxyalkylamide als Vernetzer enthalten. Das molare Verhältnis von Carboxyl-
- gruppen zu Hydroxylgruppen beträgt bevorzugt 1:1. Nachteilig ist
- 40 die relativ aufwendige Herstellung der β -Hydroxyalkylamide. Ein entsprechendes Bindemittel ist aus US-A 5 340 868 bekannt.

- Aus der EP 445 578 sind Platten aus feinteiligen Materialien, wie z.B. Glasfasern bekannt, in denen Mischungen aus hochmolekularen
- 45 Polycarbonsäuren und mehrwertigen Alkoholen, Alkanolaminen oder mehrwertigen Aminen als Bindemittel fungieren. Als hochmolekulare Polycarbonsäuren werden Polyacrylsäure, Copolymere aus Methyl-

methacrylat/n-Butylacrylat/Methacrylsäure und aus Methylmethacrylat/Methacrylsäure beschrieben. Als mehrwertige Alkohole bzw. Alkanolamine werden 2-Hydroxymethylbutandiol-1,4-, Trimethylolpropan, Glycerin, Poly(methylmethacrylat-co-Hydroxypropylacrylat), Diethanolamin und Triethanolamin eingesetzt. Maleinsäure wird als ein mögliches Comonomer zur Herstellung der hochmolekularen Polycarbonsäuren genannt.

Aus EP 583 086 sind formaldehydfreie, wäßrige Bindemittel zur Herstellung von Faservliesen, insbesondere Glasfaservliesen, bekannt. Diese Bindemittel benötigen einen Phosphor enthaltenden Reaktionsbeschleuniger, um ausreichende Festigkeiten der Glasfaservliese zu erreichen. Die Bindemittel enthalten eine Polycarbonsäure mit mindestens zwei Carbonsäuregruppen und gegebenenfalls auch Anhydridgruppen. Verwendung findet insbesondere Polyacrylsäure, auch Copolymere von Acrylsäure mit Maleinsäureanhydrid werden genannt. Das Bindemittel enthält weiterhin ein Polyol, z.B. Glycerin, Bis-[N,N-di(β-hydroxyethyl)adipamid, Pentaerythrit, Diethylenglykol, Ethylenglykol, Glukonsäure, β-D-Lactose, Sucrose, Polyvinylalkohol, Diisopropanolamin, 2-(2-Aminoethylamino)ethanol, Triethanolamin, Tris(hydroxymethylamino)methan und Diethanolamin. Es wird darauf hingewiesen, daß auf die Anwesenheit eines phosphorhaltigen Reaktionsbeschleunigers nur verzichtet werden kann, wenn ein hochreaktives Polyol eingesetzt wird. Als hochreaktive Polyole werden die β-Hydroxyalkylamide genannt.

In der EP-A 651 088 werden entsprechende Bindemittel für Substrate aus Cellulosefasern beschrieben. Diese Bindemittel enthalten zwingend einen Phosphor enthaltenden Reaktionsbeschleuniger.

Aus der DE 4 408 688 sind formaldehydfreie Bindemittel für faserförmige Flächengebilde bekannt. Als Bindemittel wird eine Mischung aus einer Polycarbonsäure und aromatischen oder cycloaliphatischen Polyolen eingesetzt. Trotz einer sehr hohen Trocknungstemperatur (230°C) werden mit diesem Bindemittel auf Glasfaservliesen nur geringe Naßreißfestigkeiten erzielt.

Neben bereits bekannten formaldehydfreien Bindemitteln besteht der Wunsch nach weiteren formaldehydfreien Bindemitteln. Aus wirtschaftlichen Gründen ist man bestrebt, die Verfestigung von flächenförmigen Fasergebilden bei möglichst niedrigen Temperaturen in einer möglichst kurzen Zeit durchzuführen und gleichzeitig gute mechanische Eigenschaften zu erhalten. Geeignete Bindemittel sollen weder an sich toxisch bedenklich sein, noch bei ihrer Verwendung toxische oder umweltschädliche Reaktionsprodukte ergeben.

Weiterhin sollen geeignete Bindemittel möglichst aus leicht zugänglichen und preiswerten Komponenten bestehen.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war daher, solche Bindemittel 5 zur Verfügung zu stellen.

Demgemäß wurden die oben beschriebenen Bindemittel sowie ihre Verwendung als oder in Beschichtungsmitteln, Imprägnierungsmitteln sowie als Bindemittel für Faservliese, insbesondere Glasfaservliese, gefunden. 10

Das erfindungsgemäße wäßrige Bindemittel enthält ein Polymerisat A), welches zu 5 bis 100 Gew.-%, bevorzugt 5 bis 50 Gew.-%, besonders bevorzugt 10 bis 40 Gew.-% aus einem ethylenisch ungesättigten Säureanhydrid oder einer ethylenisch ungesättigten Dicarbonsäure, deren Carbonsäuregruppen eine Anhydridgruppe bilden können, aufgebaut ist (im folgenden Monomere a) genannt). 15

Als Säureanhydride sind Dicarbonsäureanhydride bevorzugt. Geeignete ethylenisch ungesättigte Dicarbonsäuren sind im allgemeinen solche mit Carbonsäuregruppen an benachbarten Kohlenstoffatomen. Die Carbonsäuregruppen können auch in Form ihrer Salze vorliegen. 20

Als Monomere a) werden bevorzugt Maleinsäure, Maleinsäureanhydrid, Itaconsäure, 1,2,3,6-Tetrahydrophthalsäure, 1,2,3,6-Tetrahydrophthalsäureanhydrid, deren Alkali- und Ammoniumsalze oder Mischungen daraus. Besonders bevorzugt sind Maleinsäure und Maleinsäureanhydrid. 25

Neben Monomeren a) kann das Polymerisat noch Monomere b) enthalten. 30

Als Monomere b) können beispielsweise eingesetzt werden:

35 Monoethylenisch ungesättigte C₃- bis C₁₀-Monocarbonsäuren, (Monomere b₁), wie z.B. Acrylsäure, Methacrylsäure, Ethylacrylsäure, Allylessigsäure, Crotonsäure, Vinylessigsäure, Maleinsäurehalbester wie Maleinsäuremonomethylester, deren Mischungen bzw. deren Alkali- und Ammoniumsalze. 40

Lineare 1-Olefine, verzweigt-kettige 1-Olefine oder cyclische Olefine (Monomere b₂), wie z.B. Ethen, Propen, Buten, Isobuten, Penten, Cyclopenten, Hexen, Cyclohexen, Octen, 2,4,4-Trimethyl-1-penten gegebenenfalls in Mischung mit 2,4,4-Trimethyl-2-penten, C₈-C₁₀-Olefin, 1-Dodecen, C₁₂-C₁₄-Olefin, Octadecen, 1-Eicosen (C₂₀), C₂₀-C₂₄-Olefin; metallocenkatalytisch hergestellte Oligoolefine mit endständiger Doppelbindung, wie z.B. 45

Oligopropen, Oligohexen und Oligooctadecen; durch kationische Polymerisation hergestellte Olefine mit hohem α -Olefin-Anteil, wie z.B. Polyisobuten.

- 5 Vinyl- und Allylalkylether mit 1 bis 40 Kohlenstoffatomen im Alkylrest, wobei der Alkylrest noch weitere Substituenten wie eine Hydroxylgruppe, eine Amino- oder Dialkylaminogruppe oder eine bzw. mehrere Alkoxyatgruppen tragen kann (Monomere b_3), wie z.B. Methylvinylether, Ethylvinylether, Propylvinylether, Iso-
- 10 butylvinylether, 2-Ethylhexylvinylether, Vinylcyclohexylether, Vinyl-4-hydroxybutylether, Decylvinylether, Dodecylvinylether, Octadecylvinylether, 2-(Diethylamino)ethylvinylether, 2-(Di-n-butyl-amino)ethylvinylether, Methyldiglykolvinylether sowie die entsprechenden Allylether bzw. deren Mischungen.
- 15 Acrylamide und alkylsubstituierte Acrylamide (Monomere b_4), wie z.B. Acrylamid, Methacrylamid, N-tert.-Butylacrylamid, N-Methyl(meth)acrylamid.
- 20 Sulfogruppenhaltige Monomere (Monomere b_5), wie z.B. Allylsulfonsäure, Methallylsulfonsäure, Styrolsulfonat, Vinylsulfonsäure, Allyloxybenzolsulfonsäure, 2-Acrylamido-2-methylpropansulfonsäure, deren entsprechende Alkali- oder Ammoniumsalze bzw. deren Mischungen.
- 25 C_1 - bis C_8 -Alkylester oder C_1 - bis C_4 -Hydroxyalkylester der Acrylsäure, Methacrylsäure oder Maleinsäure oder Ester von mit 2 bis 50 Mol Ethylenoxid, Propylenoxid, Butylenoxid oder Mischungen davon alkoxylierten C_1 - bis C_{18} -Alkoholen mit Acrylsäure, Methacryl-
- 30 säure oder Maleinsäure (Monomere b_6), wie z.B. Methyl(meth)acrylat, Ethyl(meth)acrylat, Propyl(meth)acrylat, Isopropyl(meth)acrylat, Butyl(meth)acrylat, Hexyl(meth)acrylat, 2-Ethylhexyl(meth)acrylat, Hydroxyethyl(meth)acrylat, Hydroxypropyl(meth)acrylat, Butandiol-1,4-monoacrylat, Maleinsäuredibutylester,
- 35 Ethyldiglykolacrylat, Methylpolyglykolacrylat (11 EO), (Meth)acrylsäureester von mit 3,5,7,10 oder 30 Mol Ethylenoxid umgesetztem C_{13}/C_{15} -Oxoalkohol bzw. deren Mischungen.
- Alkylaminoalkyl(meth)acrylate oder Alkylaminoalkyl(meth)acryl-
- 40 amide oder deren Quaternisierungsprodukte (Monomere b_7), wie z.B. 2-(N,N-Dimethylamino)ethyl(meth)acrylat, 3-(N,N-Dimethylamino)propyl(meth)acrylat, 2-(N,N,N-Trimethylammonium)ethyl(meth)acrylat-chlorid, 2-Dimethylaminoethyl(meth)acrylamid, 3-Dimethylaminopropyl(meth)acrylamid, 3-Trimethylammoniumpro-
- 45 pyl(meth)acrylamid-chlorid.

Vinyl- und Allylester von C₁- bis C₃₀-Monocarbonsäuren (Monomere b₈), wie z.B. Vinylformiat, Vinylacetat, Vinylpropionat, Vinylbutyrat, Vinylvalerat, Vinyl-2-ethylhexanoat, Vinylnonoat, Vinyldecanoat, Vinylpivalat, Vinylpalmitat, Vinylstearat, Vinyl-
5 laurat.

Als weitere Monomere b₉ seien noch genannt:

N-Vinylformamid, N-Vinyl-N-methylformamid, Styrol, α-Methyl-
10 styrol, 3-Methylstyrol, Butadien, N-Vinylpyrrolidon, N-Vinylimidazol, 1-Vinyl-2-methylimidazol, 1-Vinyl-2-methylimidazolin, N-Vinylcaprolactam, Acrylnitril, Methacrylnitril, Allylalkohol, 2-Vinylpyridin, 4-Vinylpyridin, Diallyldimethylammoniumchlorid, Vinylidenchlorid, Vinylchlorid, Acrolein, Methacrolein und Vinyl-
15 carbazol bzw. Mischungen davon.

Das Polymerisat kann neben Monomeren a) noch 0 bis 95 Gew.-% Monomere b enthalten. Bevorzugt enthält das Polymerisat neben Monomeren a) noch Monomere b in Mengen von 50 bis 95, besonders be-
20 vorzugt von 60 bis 90 Gew.-%.

Bevorzugte Monomere sind Acrylsäure, Methacrylsäure, Ethen, Propen, Buten, Isobuten, Cyclopenten, Methylvinylether, Ethylvinylether, Acrylamid, 2-Acrylamido-2-methylpropansulfonsäure,
25 Vinylacetat, Styrol, Butadien, Acrylnitril bzw. Mischungen davon.

Besonders bevorzugt sind Acrylsäure, Methacrylsäure, Ethen, Acrylamid, Styrol und Acrylnitril bzw. Mischungen davon.

30 Ganz besonders bevorzugt sind Acrylsäure, Methacrylsäure und Acrylamid bzw. Mischungen davon.

Die Polymerisate können nach üblichen Polymerisationsverfahren hergestellt werden, z.B. durch Substanz-, Emulsions-,
35 Suspensions-, Dispersions-, Fällungs- und Lösungspolymerisation. Bei den genannten Polymerisationsverfahren wird bevorzugt unter Ausschluß von Sauerstoff gearbeitet, vorzugsweise in einem Stickstoffstrom. Für alle Polymerisationsmethoden werden die üblichen Apparaturen verwendet, z.B. Rührkessel, Rührkesselkaskaden, Autoklaven, Rohrreaktoren und Knetter. Bevorzugt wird nach der Methode der Lösungs-, Emulsions-, Fällungs- oder Suspensionspolymerisation gearbeitet. Besonders bevorzugt sind die Methoden der Lösungs- und Emulsionspolymerisation. Die Polymerisation kann in Lösungs- oder Verdünnungsmitteln, wie z.B. Toluol, o-Xylol, p-Xylol,
45 Cumol, Chlorbenzol, Ethylbenzol, technischen Mischungen von Alkyларомaten, Cyclohexan, technischen Aliphatenmischungen, Aceton, Cyclohexanon, Tetrahydrofuran, Dioxan, Glykolen und Glykol-

derivaten, Polyalkylenglykolen und deren Derivate, Diethylether, tert.-Butylmethylether, Essigsäuremethylster, Isopropanol, Ethanol, Wasser oder Mischungen wie z.B. Isopropanol/Wasser-Mischungen ausgeführt werden. Vorzugsweise wird als Lösungs- oder
5 Verdünnungsmittel Wasser gegebenenfalls mit Anteilen bis zu 60 Gew.-% an Alkoholen oder Glykolen verwendet. Besonders bevorzugt wird Wasser eingesetzt.

Die Polymerisation kann bei Temperaturen von 20 bis 300, vorzugsweise von 60 bis 200°C durchgeführt werden. Je nach Wahl der Polymerisationsbedingungen lassen sich gewichtsmittlere Molekulargewichte z.B. von 800 bis 5 000 000, insbesondere von 1 000 bis 1 000 000 einstellen. Bevorzugt liegen die gewichtsmittleren Molekulargewichte M_w über 15.000. Besonders bevorzugt sind
15 gewichtsmittlere Molekulargewichte von 15 000 bis 600 000. M_w wird bestimmt durch Gelpermeationschromatographie (ausführliche Beschreibung in Beispielen).

Die Polymerisation wird vorzugsweise in Gegenwart von Radikale bildenden Verbindungen durchgeführt. Man benötigt von diesen Verbindungen bis zu 30, vorzugsweise 0,05 bis 15, besonders bevorzugt 0,2 bis 8 Gew.-%, bezogen auf die bei der Polymerisation eingesetzten Monomeren. Bei mehrkomponentigen Initiatorsystemen (z.B. Redox-Initiatorsystemen) beziehen sich die vorstehenden
25 Gewichtsangaben auf die Summe der Komponenten.

Geeignete Polymerisationsinitiatoren sind beispielsweise Peroxide, Hydroperoxide, Peroxidisulfate, Percarbonate, Peroxiester, Wasserstoffperoxid und Azoverbindungen. Beispiele für Initiatoren, die wasserlöslich oder auch wasserunlöslich sein können, sind Wasserstoffperoxid, Dibenzoylperoxid, Dicyclohexylperoxydicarbonat, Dilauroylperoxid, Methylethylketonperoxid, Di-tert.-Butylperoxid, Acetylacetonperoxid, tert.-Butylhydroperoxid, Cumolhydroperoxid, tert.-Butylperneodecanoat, tert.-Amylperpivalat, tert.-Butylperpivalat, tert.-Butylperneohexanoat, tert.-Butylper-2-ethylhexanoat, tert.-Butylperbenzoat, Lithium-, Natrium-, Kalium- und Ammoniumperoxidisulfat, Azodiisobutyronitril, 2,2'-Azobis(2-amidinopropan)dihydrochlorid, 2-(Carbamoylazo)isobutyronitril und 4,4-Azobis(4-cyanovaleriansäure).
35

Die Initiatoren können allein oder in Mischung untereinander angewendet werden, z.B. Mischungen aus Wasserstoffperoxid und Natriumperoxidisulfat. Für die Polymerisation in wässrigem Medium werden bevorzugt wasserlösliche Initiatoren eingesetzt.
40

Auch die bekannten Redox-Initiatorsysteme können als Polymerisationsinitiatoren verwendet werden. Solche Redox-Initiatorsysteme enthalten mindestens eine peroxidhaltige Verbindung in Kombination mit einem Redox-Coinitiator z.B. reduzierend wirkenden
5 Schwefelverbindungen, beispielsweise Bisulfite, Sulfite, Thio-sulfate, Dithionite und Tetrathionate von Alkalimetallen und Ammoniumverbindungen. So kann man Kombinationen von Peroxodisulfaten mit Alkalimetall- oder Ammoniumhydrogensulfiten einsetzen, z.B. Ammoniumperoxidisulfat und Ammoniumdisulfit. Die Menge der
10 peroxidhaltigen Verbindung zum Redox-Coinitiator beträgt 30:1 bis 0,05:1.

In Kombination mit den Initiatoren bzw. den Redoxinitiatorsystemen können zusätzlich Übergangsmetallkatalysatoren eingesetzt werden, z.B. Salze von Eisen, Kobalt, Nickel, Kupfer, Vanadium und Mangan. Geeignete Salz sind z.B. Eisen-II-sulfat, Kobalt-II-chlorid, Nickel-II-sulfat, Kupfer-I-chlorid. Bezogen auf Monomeren wird das reduzierend wirkende Übergangsmetallsalz in einer Konzentration von 0,1 ppm bis 1 000 ppm eingesetzt. So
20 kann man Kombinationen von Wasserstoffperoxid mit Eisen-II-Salzen einsetzen, wie beispielsweise 0,5 bis 30 % Wasserstoffperoxid und 0,1 bis 500 ppm Mohrsches Salz.

Auch bei der Polymerisation in organischen Lösungsmitteln können
25 in Kombination mit den obengenannten Initiatoren Redox-Coinitiatoren und/oder Übergangsmetallkatalysatoren mitverwendet werden, z.B. Benzoin, Dimethylanilin, Ascorbinsäure sowie organisch lösliche Komplexe von Schwermetallen, wie Kupfer, Cobalt, Eisen, Mangan, Nickel und Chrom. Die üblicherweise verwendeten Mengen an
30 Redox-Coinitiatoren bzw. Übergangsmetallkatalysatoren betragen hier üblicherweise etwa 0,1 bis 1 000 ppm, bezogen auf die eingesetzten Mengen an Monomeren.

Falls die Reaktionsmischung an der unteren Grenze des für die
35 Polymerisation in Betracht kommenden Temperaturbereiches anpolymerisiert und anschließend bei einer höheren Temperatur auspolymerisiert wird, ist es zweckmäßig, mindestens zwei verschiedene Initiatoren zu verwenden, die bei unterschiedlichen Temperaturen zerfallen, so daß in jedem Temperaturintervall eine ausreichende
40 Konzentration an Radikalen zur Verfügung steht.

Um Polymerisate mit niedrigem mittleren Molekulargewicht herzustellen, ist es oft zweckmäßig, die Copolymerisation in Gegenwart von Reglern durchzuführen. Hierfür können übliche Regler
45 verwendet werden, wie beispielsweise organische SH-Gruppen enthaltende Verbindungen, wie 2-Mercaptoethanol, 2-Mercaptopropanol, Mercaptoessigsäure, tert.-Butylmercaptan, n-Octylmercaptan, n-

Dodecylmercaptan und tert.-Dodecylmercaptan, C₁- bis C₄-Aldehyde, wie Formaldehyd, Acetaldehyd, Propionaldehyd, Hydroxylammoniumsalze wie Hydroxylammoniumsulfat, Ameisensäure, Natriumbisulfit oder Isopropanol. Die Polymerisationsregler werden im allgemeinen
5 in Mengen von 0,1 bis 10 Gew.-%, bezogen auf die Monomeren eingesetzt. Auch durch die Wahl des geeigneten Lösungsmittels kann auf das mittlere Molekulargewicht Einfluß genommen werden. So führt die Polymerisation in Gegenwart von Verdünnungsmitteln mit benzy-
10 lischen H-Atomen zu einer Verringerung des mittleren Molekularge-

Um höhermolekulare Copolymerisate herzustellen, ist es oft zweckmäßig, bei der Polymerisation in Gegenwart von Vernetzern zu arbeiten. Solche Vernetzer sind Verbindungen mit zwei oder mehreren
15 ethylenisch ungesättigten Gruppen, wie beispielsweise Diacrylate oder Dimethacrylate von mindestens zweiwertigen gesättigten Alkoholen, wie z.B. Ethylenglykoldiacrylat, Ethylenglykoldimethacrylat, 1,2-Propylenglykoldiacrylat, 1,2-Propylenglykoldimethacrylat, Butandiol-1,4-diacrylat, Butandiol-1,4-dimethacrylat,
20 Hexandioldiacrylat, Hexandioldimethacrylat, Neopentylglykoldiacrylat, Neopentylglykoldimethacrylat, 3-Methylpentandioldiacrylat und 3-Methylpentandioldimethacrylat. Auch die Acrylsäure- und Methacrylsäureester von Alkoholen mit mehr als 2 OH-Gruppen können als Vernetzer eingesetzt werden, z.B. Trimethylolpropan-
25 triacrylat oder Trimethylolpropantrimethacrylat. Eine weitere Klasse von Vernetzern sind Diacrylate oder Dimethacrylate von Polyethylenglykolen oder Polypropylenglykolen mit Molekulargewichten von jeweils 200 bis 9 000. Polyethylenglykole bzw. Polypropylenglykole, die für die Herstellung der Diacrylate oder
30 Dimethacrylate verwendet werden, haben vorzugsweise ein Molekulargewicht von jeweils 400 bis 2 000. Außer den Homopolymerisaten des Ethylenoxids bzw. Propylenoxids können auch Blockcopolymerisate aus Ethylenoxid und Propylenoxid oder Copolymerisate aus Ethylenoxid und Propylenoxid eingesetzt werden, die die
35 Ethylenoxid- und Propylenoxid-Einheiten statistisch verteilt enthalten. Auch die Oligomeren des Ethylenoxids bzw. Propylenoxids sind für die Herstellung der Vernetzer geeignet, z.B. Diethylenglykoldiacrylat, Diethylenglykoldimethacrylat, Triethylenglykoldiacrylat, Triethylenglykoldimethacrylat, Tetraethylenglykoldi-
40 acrylat und/oder Tetraethylenglykoldimethacrylat.

Als Vernetzer eignen sich weiterhin Vinylacrylat, Vinylmethacrylat, Vinylitaconat, Adipinsäuredivinylester, Butandioldivinylether, Trimethylolpropantrivinylether, Allylacrylat,
45 Allylmethacrylat, Pentaerithrittriallylether, Triallylsaccharose, Pentaallylsaccharose, Pentaallylsucrose, Methylenbis(meth)acrylamid, Divinylethylenharnstoff, Divinylpropylenharnstoff, Divinyl-

benzol, Divinyldioxan, Triallylcyanurat, Tetraallylsilan, Tetra-
vinylsilan und Bis- oder Polyacrylsiloxane (z.B. Tegomere® der Th.
Goldschmidt AG). Die Vernetzer werden vorzugsweise in Mengen von
10 ppm bis 5 Gew.-%, bezogen auf die zu polymerisierenden
5 Monomere, eingesetzt.

Wird nach der Methode der Emulsions-, Fällungs-, Suspensions-
oder Dispersionspolymerisation gearbeitet, so kann es vorteilhaft
sein, die Polymertröpfchen bzw. Polymerteilchen durch grenz-
10 flächenaktive Hilfsstoffe zu stabilisieren. Typischerweise
verwendet man hierzu Emulgatoren oder Schutzkolloide. Es kommen
anionische, nichtionische, kationische und amphotere Emulgatoren
in Betracht. Anionische Emulgatoren sind beispielsweise Alkyl-
benzolsulfonsäuren, sulfonierte Fettsäuren, Sulfosuccinate, Fett-
15 alkoholsulfate, Alkylphenolsulfate und Fettalkoholethersulfate.
Als nichtionische Emulgatoren können beispielsweise Alkylphenol-
ethoxylate, Primäralkoholethoxilate, Fettsäureethoxilate, Alka-
nolamidethoxilate, Fettaminethoxilate, EO/PO-Blockcopolymere und
Alkylpolyglucoside verwendet werden. Als kationische bzw. amphi-
20 tere Emulgatoren werden beispielsweise verwendet: Quaternisierte
Aminalkoxylate, Alkylbetaine, Alkylamidobetaine und Sulfobetaine.

Typische Schutzkolloide sind beispielsweise Cellulosederivate,
Polyethylenglykol, Polypropylenglykol, Copolymerisate aus
25 Ethylenglykol und Propylenglykol, Polyvinylacetat, Polyvinyl-
alkohol, Polyvinylether, Stärke und Stärkederivate, Dextran,
Polyvinylpyrrolidon, Polyvinylpyridin, Polyethylenimin, Poly-
vinylimidazol, Polyvinylsuccinimid, Polyvinyl-2-methylsuccinimid,
Polyvinyl-1,3-oxazolidon-2, Polyvinyl-2-methylimidazolin und Ma-
30 leinsäure bzw. Maleinsäureanhydrid enthaltende Copolymerisate,
wie sie z.B. in DE 2 501 123 beschrieben sind.

Die Emulgatoren oder Schutzkolloide werden üblicherweise in
Konzentrationen von 0,05 bis 20 Gew.-%, bezogen auf die Monomere,
35 eingesetzt.

Wird in wässriger Lösung oder Verdünnung polymerisiert, so können
die Monomere vor oder während der Polymerisation ganz oder teil-
weise durch Basen neutralisiert werden. Als Basen kommen bei-
40 spielsweise Alkali- oder Erdalkaliverbindungen wie Natrium-
hydroxid, Kaliumhydroxid, Calciumhydroxid, Magnesiumoxid,
Natriumcarbonat; Ammoniak; primäre, sekundäre und tertiäre Amine,
wie Ethylamin, Propylamin, Monoisopropylamin, Monobutylamin,
Hexylamin, Ethanolamin, Dimethylamin, Diethylamin, Di-n-propyla-
45 min, Tributylamin, Triethanolamin, Dimethoxyethylamin, 2-

Ethoxyethylamin, 3-Ethoxypropylamin, Dimethylethanolamin, Diisopropanolamin oder Morpholin in Frage.

Weiterhin können auch mehrbasische Amine zur Neutralisation eingesetzt werden, wie z.B. Ethylendiamin, 2-Diethylaminethylamin, 2,3-Diaminopropan, 1,2-Propylendiamin, Dimethylaminopropylamin, Neopentandiamin, Hexamethylendiamin, 4,9-Dioxadodecan-1,12-diamin, Polyethylenimin oder Polyvinylamin.

- 10 Vorzugsweise werden zur partiellen oder vollständigen Neutralisation der ethylenische ungesättigten Carbonsäuren vor oder während der Polymerisation Ammoniak, Triethanolamin und Diethanolamin eingesetzt.
- 15 Besonders bevorzugt werden die ethylenisch ungesättigten Carbonsäuren vor und während der Polymerisation nicht neutralisiert. Bevorzugt wird auch nach der Polymerisation kein Neutralisierungsmittel, abgesehen vom Alkanolamin B), zugesetzt. Die Durchführung der Polymerisation kann nach einer Vielzahl von Varianten
- 20 kontinuierlich oder diskontinuierlich durchgeführt werden. Üblicherweise legt man einen Teil der Monomeren gegebenenfalls in einem geeigneten Verdünnungsmittel oder Lösungsmittel und gegebenenfalls in Anwesenheit eines Emulgators, eines Schutzkolloids oder weiterer Hilfsstoffe vor, inertisiert, und erhöht die
- 25 Temperatur bis zum Erreichen der gewünschten Polymerisationstemperatur. Es kann allerdings auch lediglich ein geeignetes Verdünnungsmittel vorgelegt sein. Innerhalb eines definierten Zeitraumes werden der Radikalinitiator, weitere Monomere und sonstige Hilfsstoffe, wie z.B. Regler oder Vernetzer jeweils gegebenen-
- 30 falls in einem Verdünnungsmittel zudosiert. Die Zulaufzeiten können unterschiedlich lang gewählt werden. Beispielsweise kann man für den Initiatorzulauf eine längere Zulaufzeit wählen als für den Monomerzulauf.
- 35 Wird das Polymerisat nach dem Verfahren einer Lösungspolymerisation in Wasser gewonnen, so ist üblicherweise keine Abtrennung des Lösungsmittels notwendig. Besteht dennoch der Wunsch, das Polymerisat zu isolieren, kann z.B. eine Sprühtrocknung durchgeführt werden.
- 40 Wird das Polymerisat nach der Methode einer Lösungs-, Fällungs- oder Suspensionspolymerisation in einem wasserdampf-flüchtigen Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisch hergestellt, so kann das Lösungsmittel durch Einleiten von Wasserdampf abgetrennt werden,
- 45 um so zu einer wässrigen Lösung oder Dispersion zu gelangen. Das

Polymerisat kann von dem organischen Verdünnungsmittel auch durch einen Trocknungsprozeß abgetrennt werden.

Bevorzugt liegen die Polymerisate A) in Form einer wäßrigen Dispersion oder Lösung mit Feststoffgehalten von vorzugsweise 10 bis 80 Gew.-%, insbesondere 40 bis 65 Gew.-% vor.

Polymerisat A) kann auch durch Pfropfung von Maleinsäure bzw. Maleinsäureanhydrid bzw. einer Maleinsäure oder Maleinsäureanhydrid enthaltenden Monomermischung auf eine Pfropfgrundlage erhalten werden. Geeignete Pfropfgrundlagen sind beispielsweise Monosaccharide, Oligosaccharide, modifizierte Polysaccharide und Alkylpolyglykolether. Solche Pfropfpolymerisate sind beispielsweise in DE 4 003 172 und EP 116 930 beschrieben.

Als Komponente B) werden Alkanolamine mit mindestens zwei OH-Gruppen eingesetzt. Bevorzugt sind Alkanolamine der Formel



in der R^1 für ein H-Atom, eine C_1 - C_{10} -Alkylgruppe oder eine C_1 - C_{10} -Hydroxyalkylgruppe steht und R^2 und R^3 für eine C_1 - C_{10} -Hydroxyalkylgruppe stehen.

Besonders bevorzugt stehen R^2 und R^3 unabhängig voneinander für eine C_2 - C_5 -Hydroxyalkylgruppe und R^1 für ein H-Atom, eine C_1 - C_5 -Alkylgruppe oder eine C_2 - C_5 -Hydroxyalkylgruppe.

Als Verbindungen der Formel I seien z.B. Diethanolamin, Triethanolamin, Diisopropanolamin, Triisopropanolamin, Methyldiethanolamin, Butyldiethanolamin und Methyldiisopropanolamin genannt. Besonders bevorzugt ist Triethanolamin.

Zur Herstellung der erfindungsgemäßen formaldehydfreien Bindemittel werden das Polymerisat A) und das Alkanolamin B) bevorzugt in einem solchen Verhältnis zueinander eingesetzt, daß das Molverhältnis von Carboxylgruppen der Komponente A) und der Hydroxylgruppen der Komponente B) 20:1 bis 1:1, bevorzugt 8:1 bis 5:1 und besonders bevorzugt 5:1 bis 1,7:1 beträgt (die Anhydridgruppen werden hierbei als 2 Carboxylgruppen berechnet).

12

Die Herstellung der erfindungsgemäßen formaldehydfreien, wäßrigen Bindemittel erfolgt z.B. einfach durch Zugabe des Alkanolamins zur wäßrigen Dispersion oder Lösung der Polymerisate A).

5 Die erfindungsgemäßen Bindemittel enthalten vorzugsweise weniger als 1,0 Gew.-%, besonders bevorzugt weniger als 0,5 Gew.-% und ganz besonders bevorzugt weniger als 0,3 Gew.-%, insbesondere weniger als 0,1 Gew.-%, bezogen auf die Summe aus A) + B) eines Phosphor enthaltenden Reaktionsbeschleunigers. Phosphor enthal-
10 tende Reaktionsbeschleuniger sind in US 651 088 und US 583 086 genannt. Es handelt sich dabei insbesondere um Alkalimetallhypophosphite, -phosphite, -polyphosphate, -dihydrogenphosphate, Polyphosphorsäure, Hypophosphorsäure, Phosphorsäure, Alkylphosphinsäure oder Oligomere bzw. Polymere dieser Salze und Säuren.

15 Die erfindungsgemäßen Bindemittel enthalten vorzugsweise keine Phosphor enthaltenden Reaktionsbeschleuniger bzw. keine zur Reaktionsbeschleunigung wirksame Mengen einer Phosphor enthaltenden Verbindung. Die erfindungsgemäßen Bindemittel können einen Ver-
20 esterungskatalysator enthalten, wie z.B. Schwefelsäure oder p-Toluolsulfonsäure. Die erfindungsgemäßen Bindemittel können als Imprägnierungsmittel oder Beschichtungsmittel Verwendung finden. Die erfindungsgemäßen Bindemittel können einziger Bestandteil der Imprägnierungsmittel oder Beschichtungsmittel sein. Die Imprä-
25 gnierungsmittel oder Beschichtungsmittel können jedoch auch noch weitere für die jeweilig beabsichtigte Verwendung geeignete Zusatzstoffe enthalten. In Betracht kommen z.B. Farbstoffe, Pigmente, Biozide, Plastifizierungsmittel, Verdickungsmittel, Haftverbesserer, Reduktionsmittel und Umesterungskatalysatoren.

30 Die erfindungsgemäßen Bindemittel haben nach Trocknung (bei 50°C, Dauer 72 Stunden) zu einem Film der Dicke 0,3 bis 1 mm und anschließender 15-minütiger Härtung bei 130°C an der Luft vorzugsweise einen Gelgehalt über 50 Gew.-%, besonders bevorzugt über
35 60 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt über 70 Gew.-% und insbesondere über 75 Gew.-%.

Nach Abschluß der Härtung werden die gehärteten Filme 48 Stunden in Wasser bei 23°C gelagert. Lösliche Anteile verbleiben dabei im
40 Wasser. Der Film wird dann bei 50°C bis zur Gewichtskonstanz getrocknet und gewogen. Das Gewicht entspricht dem Gelgehalt, der Gelgehalt wird berechnet in Gew.-%, bezogen auf das Gewicht vor Abtrennen der löslichen Anteile. Gewichtskonstanz ist erreicht, wenn die Gewichtsabnahme über einen Zeitraum von 3 Stunden weniger
45 als 0,5 Gew.-% beträgt.

13

Insbesondere eignen sich die erfindungsgemäßen Bindemittel als Bindemittel für Faservliese. Als Faservliese seien z. B. Vliese aus Cellulose, Celluloseacetat, Ester und Ether der Cellulose, Baumwolle, Hanf, tierische Fasern, wie Wolle oder Haare und insbesondere Vliese von synthetischen oder anorganischen Fasern, z.B. Aramid-, Kohlenstoff-, Polyacrylnitril-, Polyester-, Mineral-, PVC- oder Glasfasern genannt.

Im Falle der Verwendung als Bindemittel für Faservliese können die erfindungsgemäßen Bindemittel z. B. folgende Zusatzstoffe enthalten: Silikate, Silikone, borhaltige Verbindungen, Gleitmittel, Benetzungsmittel.

Bevorzugt sind Glasfaservliese. Die ungebundenen Faservliese (Rohfaservliese), insbesondere aus Glasfasern, werden durch das erfindungsgemäße Bindemittel gebunden, d.h. verfestigt.

Dazu wird das erfindungsgemäße Bindemittel vorzugsweise im Gewichtsverhältnis Faser/Polymerisat A (fest) von 10:1 bis 1:1, besonders bevorzugt von 6:1 bis 3:1 auf das Rohfaservlies z.B. durch Beschichten, Imprägnieren, Tränken aufgebracht.

Das erfindungsgemäße Bindemittel wird dabei vorzugsweise in Form einer verdünnten wäßrigen Zubereitung mit 95 bis 40 Gew.-% Wasser verwendet.

Nach dem Aufbringen des erfindungsgemäßen Bindemittels auf das Rohfaservlies erfolgt im allgemeinen eine Trocknung vorzugsweise bei 100 bis 400, insbesondere 130 bis 280°C, ganz besonders bevorzugt 130 bis 230°C über einen Zeitraum von vorzugsweise 10 Sekunden bis 10 Minuten, insbesondere von 10 Sekunden bis 3 Minuten.

Das erhaltene, gebundene Faservlies weist eine hohe Festigkeit im trockenen und nassen Zustand auf. Eine Vergilbung des gebundenen Faservlieses nach der Trocknung ist nicht bzw. kaum zu beobachten. Die erfindungsgemäßen Bindemittel erlauben insbesondere kurze Trocknungszeiten und auch niedrige Trocknungstemperaturen.

Die gebundenen Faservliese, insbesondere Glasfaservliese eignen sich zur Verwendung als bzw. in Dachbahnen, als Trägermaterialien für Tapeten oder als Inliner bzw. Trägermaterial für Fußbodenbeläge z.B. aus PVC. PVC-Fußbodenbeläge, die unter Verwendung von mit den erfindungsgemäßen Bindemitteln verfestigten Glasfaservliesen und PVC-Plastisolen hergestellt wurden, weisen eine nur geringe Vergilbungsneigung auf.

Bei der Verwendung als Dachbahnen werden die gebundenen Faser-
vliese im allgemeinen mit Bitumen beschichtet.

Die erfindungsgemäßen Bindemittel können auch in Abmischung mit
5 weiteren Bindemitteln, wie z.B. formaldehyd-enthaltenden Binde-
mitteln wie Harnstoff-Formaldehyd-Harzen, Melamin-Formaldehyd-
Harzen oder Phenol-Formaldehyd-Harzen, eingesetzt werden.

Die erfindungsgemäßen Bindemittel können weiterhin als Bindemit-
10 tel für Dämmstoffe aus den oben genannten Fasern, insbesondere
anorganischen Fasern wie Mineralfasern und Glasfasern verwendet
werden.

Die in der Praxis bisher üblichen Bindemittel auf Basis von
15 Phenol-Formaldehyd-Kondensationsharzen haben den Nachteil, daß
sich bei der Herstellung der Dämmstoffe nicht unerhebliche Mengen
Phenol, Formaldehyd sowie niedermolekulare Kondensationsprodukte
davon verflüchtigen. Die Zurückhaltung dieser umweltschädlichen
Stoffe ist mit großem Aufwand verbunden. Weiterhin kann es zur
20 Freisetzung von Formaldehyd aus den fertigen Dämmstoffprodukten
kommen, was insbesondere bei einer Verwendung in Wohngebäuden un-
erwünscht ist.

Fasern für Dämmstoffe werden technisch in großem Umfang durch
25 Verspinnen von Schmelzen der entsprechenden mineralischen Roh-
stoffe hergestellt (siehe z.B. EP 567 480).

Die wäßrige Bindemittel-Lösung wird bei der Herstellung von Dämm-
stoffen vorzugsweise schon auf die frisch hergestellten, noch
30 heißen Fasern aufgesprüht. Das Wasser verdampft überwiegend und
das Harz bleibt im wesentlichen unausgehärtet als viskoses "high-
solid" Material auf den Fasern haften. Aus den Fasern werden so
bindemittelhaltige Fasermatten hergestellt und diese von geeigne-
ten Förderbändern durch einen Härtingsofen weitertransportiert.
35 Dort härtet das Harz bei Ofentemperaturen von ca. 150 bis 350°C zu
einer steifen, duroplastischen Matrix aus. Nach dem Härtingsofen
werden die Dämmstoffmatten in geeigneter Weise konfektioniert,
d.h. in eine für den Endanwender geeignete Form zugeschnitten.

40 Die Bindemittel können in der Praxis der Dämmstoffherstellung
übliche Hilfs- und Zusatzstoffe enthalten. Beispiele dafür sind
Hydrophobierungsmittel wie z.B. Silikonöle, Alkoxysilane wie z.B.
3-Aminopropyltriethoxysilan als Kupplungsagens, lösliche oder
emulgierbare Öle als Gleitmittel und Staubbindemittel sowie Be-
45 netzungshilfsmittel.

15

Der überwiegende Anteil der in den Dämmstoffen verwendeten Mineral- oder Glasfasern hat einen Durchmesser zwischen 0,5 und 20 μm und eine Länge zwischen 0,5 und 10 cm.

- 5 Übliche Anwendungsformen der Dämmstoffe sind rechteckige oder dreieckige Dämmstoffplatten sowie aufgerollte Dämmstoffbahnen. Die Dicke und Dichte der Dämmstoffe kann in weiten Grenzen variiert werden, wodurch sich Produkte mit der gewünschten Isolationswirkung herstellen lassen. Übliche Dicken liegen zwischen 10 und 20 cm, übliche Dichten im Bereich zwischen 20 und 300 kg/m^3 . Die Isolierwirkung wird durch die thermische Leitfähigkeit Λ (in $\text{mW/m}^\circ\text{K}$) charakterisiert. Die Dämmplatten haben eine hohe Trocken- und Naßfestigkeit.
- 15 Die erfindungsgemäßen Bindemittel eignen sich auch zur Herstellung von Topfreinigern bzw. Topfkratzern auf Basis von gebundenen Faservliesen. Als Fasern kommen natürliche Fasern und synthetische Fasern, insbesondere auf Mineralfasern oder Glasfasern in Betracht. Im Falle der Topfreiniger bzw. -kratzer erfolgt die
- 20 Verfestigung der Faservliese bevorzugt im Sprühverfahren.

Beispiele

Herstellung der wäßrigen Bindemittel

25

Die Polymerisationslösungen wurden gemäß Tabelle 1 in der jeweils angegebenen Menge mit der angegebenen Menge Triethanolamin (TEA) gemischt. Angegeben ist auch der Feststoffgehalt des Bindemittels, der pH-Wert und die Viskosität.

30

35

40

45

Tabelle 1

	Binde- mittel	Polymerisat [g]	TEA [g]	Fest- stoff- gehalt [%]	pH	Visko- sität [mPas]
5	A	882.0 Cop. AS/MS ¹ 80:20	117,2	49,4	2,9	7 100
10	B	875.0 Cop. AS/MS ² 85:15	125,0	46,8	3,2	5 400
	C	882.0 Cop. AS/MS ³ 75:25	118,0	49,4	2,9	3 700
	D	891.9 Cop. AS/MS ⁴ 90:10	108,1	45,1	3,3	4 900
15	E	894.8 Cop. AS/MS ⁵ 70:30	105,2	44,0	2,8	2 800
	F	884.3 Cop. AS/MS ⁶ 60:40	115,7	48,5	2,3	800
20	G	881.5 Cop. AS/MS ⁷ 80:20	118,5	50,8	3,0	2 400
	H	880.1 Cop. AS/MS ⁸ 70:30	119,9	50,2	2,9	900
	I	886.7 Cop. AS/MS ⁹ 60:40	113,3	46,4	2,5	440
25	K	928.2 EMA ¹⁰	71,8	29,9	3,3	10 800
	L	925.3 MSA/Vl ¹¹	74,7	30,8	3,2	14 200
	M	924.7 Cop. AS/MS ¹² 70:30	75,3	43,7	3,7	2 700
30	N	891.2 Cop. AS/MS ¹³ 70:30	108,8	45,4	2,9	2 400
	O	860.3 Cop. AS/MS ¹⁴ 70:30	139,7	47,5	2,4	2 300
35	P	905.0 Poly-AS ¹⁵	95,0	40,4	3,5	2 100
	Q	928.2 Cop. MAS/AS ¹⁶	71,8	29,9	3,0	280

Abkürzungen

40 AS: Acrylsäure

EMA: Copolymer Ethylen/Maleinsäure

FG: Feststoffgehalt

MAS: Methacrylsäure

MS: Maleinsäure

45 M_w: gewichtsmittleres Molekulargewicht

TEA: Triethanolamin

Vl: Methylvinylether

- 1: Copolymer Acrylsäure/Maleinsäure 80:20 Gew.-%, M_w 160 000, polymerisiert bei 110°C mit Wasserstoffperoxid als Radikal-initiator, entsprechend EP 75 820. FG: 44,5 %, pH: 0,8
- 2: Herstellung analog Copolymer 1, FG: 40,5 %, pH: 1,1,
- 5 M_w : 240 000
- 3: Herstellung analog Copolymer 1, FG: 44,6 %, pH: 0,7, M_w : 90 000
- 4: Herstellung analog Copolymer 1, FG: 40,4 %, pH: 1,1, M_w : 205 000
- 10 5: Herstellung analog Copolymer 1, FG: 39,2 %, pH: 2,7, M_w : 84 000
- 6: Herstellung analog Copolymer 1, M_w : FG: 43,6 %, pH: 1,0, M_w : 25 000
- 7: polymerisiert bei 130°C mit Wasserstoffperoxid als Radikal-
- 15 initiator entsprechend EP 75 820. FG: 44,8 %, pH: 0,8, M_w : 80 000
- 8: polymerisiert bei 130°C mit Wasserstoffperoxid als Radikal-initiator entsprechend EP 75 820. FG: 45,4 %, pH: 1,4, M_w : 27 000
- 20 9: polymerisiert bei 130°C mit Wasserstoffperoxid als Radikal-initiator entsprechend EP 75 820. FG: 42,6 %, pH: 0,7, M_w : 15 000
- 10: M_w : 820.000, FG: 21,6, pH: 4,6
- 11: M_w : 1000.000, FG: 23,5, pH: 5,1
- 25 12: Herstellung analog Copolymeres 5, FG: 40,7 %, pH: 2,5, M_w : 80 000
- 13: Herstellung analog Copolymeres 5, FG: 40,7 %, pH: 2,5, M_w : 80 000
- 14: Herstellung analog Copolymeres 5, FG: 40,7 %, pH: 2,5,
- 30 M_w : 80 000
- 15: Polyacrylsäure, M_w : 100.000, FG: 35,0 %, pH: 1,0, zum Vergleich
- 16: Copolymer Acrylsäure/Methacrylsäure 30:70 Gew.-%, M_w : 22.000, FG: 25,8 %, pH: 1,4, zum Vergleich.

35

Bestimmung des mittleren Molekulargewichtes:

- Die Bestimmung des gewichtsmittleren Molekulargewichtes erfolgte durch Gelpermeationschromatographie (GPC) mit wäßrigen Elutionsmitteln. Die Kalibrierung erfolgte mit einer breit verteilten
- 40 Na-Polyacrylat-Mischung, deren integrale Molekulargewichtsverteilungskurve durch GPC-Laserlichtstreuung bestimmt worden war, nach dem Kalibrierverfahren von M.J.R. Cantow et al. (J. Polym. Sci., A-1,5 (1967) 1391-1394), allerdings ohne die dort vorgeschlagene Konzentrationskorrektur. Als Elutionsmittel wurde eine
- 45 wäßrige Tris(hydroxymethyl)aminomethan (TRIS)-Pufferlösung (0,08 molar) eingesetzt. Die Chromatographiesäulen waren mit TSK PW-XL 3000 und TSK PW-XL 5000 (Fa. TosohHaas) als stationäre Phase

beladen. Zur Detektion wurde ein Differentialrefraktometer eingesetzt.

Bestimmung des Feststoffgehaltes:

- 5 In ein Alu-Schälchen werden eine definierte Menge der Probe eingewogen (Einwaage). Die Probe wird im Trockenschrank bei 50°C 72 Stunden getrocknet. Danach wird erneut die Masse der Probe bestimmt (Auswaage). Der prozentuale Feststoffgehalt FG errechnet sich wie folgt: $FG = \text{Auswaage} \times 100 / \text{Einwaage} [\%]$.

10

Bestimmung der Viskosität:

Die Lösungsviskosität wurde mit einem LVF Viskosimeter der Fa. Brookfield bestimmt. Die Proben wurden zuvor auf 23°C temperiert.

15

Anwendungstechnische Prüfungen

Glasfaservliese

- 20 Die Bindemittellösungen A bis Q wurden mit Wasser auf einen Gesamtfeststoffanteil von 15 Gew.-% verdünnt und in eine Imprägnierwanne gefüllt. Als Rohvlies wurden mit Melaminformaldehyd-Harzen leicht vorgebundene Glasfaservliese (ca. 7 % Bindemittel-auftrag, Flächengewicht ca. 50 g/m²) im Format 26,5 x 32,5 cm
25 verwendet. Nach 2 x 20 sec. Eintauchen in die Imprägnierflotte wurde der Überschuß an Bindemittel bis zum Erreichen eines Bindemittelanteiles von 20 % (bezogen auf das Gesamtgewicht) abgesaugt und das imprägnierte Glasvlies in einem Mathis-Ofen eine vorgegebene Zeit (t) bei der eingestellten Temperatur (T) (s. Tabelle 2)
30 getrocknet. Aus dem Glasfaserbogen wurden 50 mm breite Streifen abgeschnitten und in einer Zugprüfmaschine mit 50 mm/min bis zum Reißen gedehnt (Reißkraft, RK, trocken). Die Temperatur des Faservlieses ist in Tabelle 2 angegeben. Entsprechende Prüfstreifen wurden zur Messung der Naßfestigkeit vor Prüfung 15 min in Wasser
35 bei 25 bzw. 80°C gelegt und im feuchten Zustand bei der angegebenen Temperatur gerissen (RK, naß). Die Ergebnisse der Messungen (Mittelwert von 5 Prüfkörpern) sind in Newton (N) angegeben und beziehen sich auf 50 mm Prüfstreifenbreite.

- 40 Zur Ermittlung des Kochverlustes (KV) wurde die Abnahme des Vliesgewichtes nach 15 min Auskochen in destilliertem Wasser bestimmt.

Die Vergilbung wurde qualitativ beurteilt.

45

Die Ergebnisse sind in Tabelle 2 aufgeführt.

Tabelle 2

Bei- spiel Nr.	Binde- mittel	Trock- nungstemp. [°C]	Trock- nungs- dauer [sec.]	RK, trocken bei 25°C [N]	RK, naß bei 25°C [N]	RK, naß bei 80°C [N]	RK, trocken bei 180°C [N]	KV [%]	Vergilbung
17	A	180	25	188	78	45	143	3,9	keine
18	A	180	30	184	88	46	139	2,5	keine
19	A	180	60	207	165	89	159	1,4	keine
20	A	180	90	210	176	114	130	1,1	keine
21	A	180	120	202	186	130	154	0,5	keine
22	B	180	120	197	187	119	153	1,1	keine
23	C	180	120	189	180	125	157	0,8	keine
24	D	180	120	202	168	122	152	0,9	keine
25	E	180	120	205	185	135	149	1,5	keine
26	F	180	120	188	184	127	139	1,9	keine
27	G	180	120	207	168	116	160	1,2	keine
28	G	200	120	181	181	140	146	0,6	ja
29	H	180	120	197	165	128	131	2,7	keine
30	H	200	120	198	175	145	129	0,8	ja
31	I	180	120	188	155	101	132	1,8	keine
32	K	180	120	220	186	130	150	0,5	keine

Bei- spiel Nr.	Binde- mittel	Trock- nungstemp. [°C]	Trock- nungs- dauer [sec.]	RK, trocken bei 25°C [N]	RK, naß bei 25°C [N]	RK, naß bei 80°C [N]	RK, trocken bei 180°C [N]	KV [%]	Vergilbung
33	L	180	120	223	194	74	142	1,3	ja
34	M	180	120	196	187	89	152	1,2	keine
35	N	180	120	195	194	132	146	1,4	keine
36	O	180	120	199	174	114	141	1,5	keine
37	P	180	120	191	108	62	127	2,6	keine
38	Q	180	20	147	61	48	158	16,0	keine
39	Q	180	30	145	63	46	166	17,0	keine
40	Q	180	60	162	88	61	162	2,8	keine
41	Q	180	90	170	105	74	161	1,5	keine
42	Q	180	120	176	126	80	156	2,0	keine
43	Q	200	120	187	167	144	158	1,3	ja

Beispiele 37 bis 43 zum Vergleich

Bestimmung des Gelgehalts

Bindemittel R:

5

150 g eines Copolymerisates aus 80AS/20 MS (Copolymerisat 1)
 und

30 g Triethanolamin wurden zusammengegeben.

10

Die Mischung wird in eine Silikonform gegossen und bei 50°C im Umluftofen getrocknet. Die Dicke des entstehenden Filmes liegt zwischen 0,5 und 1 mm.

15 Etwa 1 g des so hergestellten Filmes werden 15 min bei 130°C gehärtet. Der gehärtete Film wird 48 h in destilliertem Wasser bei 23°C gelagert.

20 Aus dem Gewicht des wassergelagerten Filmes nach Rücktrocknung bis zur Gewichtskonstanz im Verhältnis zum ursprünglichen Gewicht des Filmes wird der Gelanteil berechnet als Verhältnis.

Gelanteil: 83 %

Dämmstoffe

25

Beispiel 44: Herstellung eines Prüfkörpers aus Basalt-Schmelzperlen mit Bindemittel R

30 300 g Basaltmehl-Schmelzperlen werden mit 30,6 g Bindemittel R vermischt. Aus der Mischung wird ein Prüfkörper (Fischer-Riegel) mit den Abmessungen 17 x 2,3 x 2,3 cm geformt und 2 h bei 200°C ausgehärtet.

35 Ein so hergestellter Fischerriegel wird im trockenen Zustand bei 23°C im Dreipunktbiegeversuch geprüft. Bei diesem Biegeversuch liegt der Prüfkörper auf 2 Punkten auf und in der Mitte wird eine Kraft ausgeübt, bis der Prüfkörper bricht (Biegefestigkeit $\hat{=}$ Kraft beim Brechen, bezogen auf die Querschnittsfläche).

Biegefestigkeit trocken: 740 N/mm²

40

Ein weiterer Fischer-Riegel wird eine Stunde in destilliertem Wasser bei 23°C gelagert. Bestimmt wird die Wasseraufnahme des Prüfkörpers und seine Biegefestigkeit im nassen Zustand bei 23°C.

45

22

Wasseraufnahme: 21,7 Gew.-%

Biegefestigkeit naß: 620 N/mm²

5 Beispiel 45: (zum Vergleich)

Beispiel 44 wurde wiederholt mit der Ausnahme, daß Bindemittel R gegen ein handelsübliches Phenol-Formaldehydharz (Kauresin® 259 Leim flüssig) ausgetauscht wurde

10 Biegefestigkeit trocken: 850 N/mm²

Wasseraufnahme: 22 Gew.-%

15 Biegefestigkeit naß: 690 N/mm²

20

25

30

35

40

45

Patentansprüche

1. Formaldehydfreie, wäßrige Bindemittel, enthaltend
- 5
- A) ein durch radikalische Polymerisation erhaltenes Polymerisat, welches zu 5 bis 100 Gew.-% aus einem ethylenisch ungesättigten Säureanhydrid oder einer ethylenisch ungesättigten Dicarbonsäure, deren Carbonsäuregruppen eine Anhydridgruppe bilden können, besteht und
- 10
- B) ein Alkanolamin mit mindestens zwei Hydroxylgruppen, wobei das wäßrige Bindemittel weniger als 1,5 Gew.-%, bezogen auf die Summe von A) + B), eines Phosphor enthaltenden Reaktionsbeschleunigers enthält.
- 15
2. Formaldehydfreie, wäßrige Bindemittel gemäß Anspruch 1, wobei das Bindemittel weniger als 0,3 Gew.-% eines Phosphor enthaltenden Reaktionsbeschleunigers enthält.
- 20
3. Formaldehydfreie, wäßrige Bindemittel gemäß Anspruch 1 oder 2, wobei das Bindemittel nach 15-minütiger Trocknung bei 130°C einen Gelgehalt größer 50 Gew.-% hat.
- 25
4. Formaldehydfreie, wäßrige Bindemittel gemäß einem der Ansprüche 1 bis 3, wobei das Polymerisat zu 5 bis 100 Gew.-% aus Maleinsäure oder Maleinsäureanhydrid aufgebaut ist.
- 30
5. Formaldehydfreie, wäßrige Bindemittel gemäß einem der Ansprüche 1 bis 4, wobei es sich bei dem Alkanolamin um eine Verbindung
- 35
- $$\begin{array}{c} \text{R}^2 \\ | \\ \text{R}^1 - \text{N} - \text{R}^3 \end{array} \quad \text{I.}$$
- handelt, in der R¹ für ein H-Atom, eine C₁-C₁₀-Alkylgruppe oder eine C₁-C₁₀-Hydroxyalkylgruppe steht und R² und R³ für eine C₁-C₁₀-Hydroxyalkylgruppe stehen.
- 40
6. Formaldehydfreie, wäßrige Bindemittel gemäß einem der Ansprüche 1 bis 5, wobei es sich bei dem Alkanolamin um Triethanolamin handelt.
- 45

24

7. Formaldehydfreie, wäßrige Bindemittel gemäß einem der Ansprüche 1 bis 6, wobei das Molverhältnis der Carboxylgruppen und Säureanhydridgruppen (1 Säureanhydridgruppe berechnet als 2 Carboxylgruppen) von A) zu den Hydroxylgruppen von B) 20:1 bis 1:1 beträgt.
5
8. Verwendung der formaldehydfreien, wäßrigen Bindemittel gemäß einem der Ansprüche 1 bis 7 als Beschichtungsmittel oder Imprägnierungsmittel.
10
9. Verwendung der formaldehydfreien, wäßrigen Bindemittel gemäß einem der Ansprüche 1 bis 7 als Bindemittel für Faservliese.
10
10. Verwendung der formaldehydfreien, wäßrigen Bindemittel gemäß einem der Ansprüche 1 bis 7 als Bindemittel für Glasfaservliese.
15
11. Verfahren zur Herstellung von gebundenen Faservliesen, dadurch gekennzeichnet, daß Faservliese mit einem wäßrigen Bindemittel gemäß einem der Ansprüche 1 bis 7 beschichtet oder getränkt und anschließend getrocknet werden.
20
12. Verfahren gemäß Anspruch 11 zur Herstellung von gebundenen Glasfaservliesen.
25
13. Beschichtete oder imprägnierte Substrate, erhältlich durch Verwendung eines formaldehydfreien, wäßrigen Bindemittels gemäß einem der Ansprüche 1 bis 7.
30
14. Gebundene Faservliese, erhältlich durch Verwendung eines formaldehydfreien, wäßrigen Bindemittels gemäß einem der Ansprüche 1 bis 7.
35
15. Gebundene Glasfaservliese, erhältlich unter Verwendung eines formaldehydfreien, wäßrigen Bindemittels gemäß einem der Ansprüche 1 bis 7.
40
16. Verwendung von gebundenen Faservliesen gemäß Anspruch 14 als oder in Dachbahnen.
40
17. Dachbahnen, enthaltend gebundene Faservliese gemäß Anspruch 14.
45
18. Verwendung von gebundenen Glasfaservliesen gemäß Anspruch 15 als oder in Dachbahnen.
45

25

19. Dachbahnen, enthaltend gebundene Glasfaservliese gemäß Anspruch 15.
20. Verwendung von gebundenen Faservliesen gemäß Anspruch 14 in Dämmmaterialien.
21. Dämmmaterialien, enthaltend gebundene Faservliese gemäß Anspruch 14.
22. Verwendung von gebundenen Glasfaservliesen gemäß Anspruch 15 in Dämmmaterialien.
23. Dämmmaterialien, enthaltend gebundene Glasfaservliese gemäß Anspruch 15.
24. Verwendung von gebundenen Faservliesen gemäß Anspruch 14 in Fußbodenbelägen.
25. Fußbodenbeläge, enthaltend gebundene Faservliese gemäß Anspruch 14.
26. Verwendung von gebundenen Glasfaservliesen gemäß Anspruch 15 in Fußbodenbelägen.
27. Fußbodenbeläge, enthaltend gebundene Glasfaservliese gemäß Anspruch 15.
28. Verwendung von gebundenen Faservliesen gemäß Anspruch 14 in PVC-Fußbodenbelägen.
29. PVC-Fußbodenbeläge, enthaltend gebundene Faservliese gemäß Anspruch 14.
30. Verwendung von gebundenen Glasfaservliesen gemäß Anspruch 15 in PVC-Fußbodenbelägen.
31. PVC-Fußbodenbeläge, enthaltend gebundene Glasfaservliese gemäß Anspruch 15.
32. Verwendung von gebundenen Faservliesen gemäß Anspruch 14 in oder als Topfreiniger.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP 97/00770

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 6 C08F8/30 C08K5/17 D04H1/64 D06M15/263 D06N3/04

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 C08F C08K D06M D06N

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 116 930 A (BASF AG) 29 August 1984 cited in the application see page 9, line 33 - line 39; examples 4-22	1
X	DE 44 08 688 A (BASF AG) 21 September 1995 cited in the application see page 2, line 5 - line 6 see page 2, line 46 - line 59	1,8,9
X	EP 0 445 578 A (BASF AG) 11 September 1991 cited in the application see column 1, line 43 - column 2, line 6 see column 3, line 10 - line 28	1,8,9
X	DE 17 20 712 A (FARBENFABRIKEN BAYER AG) 8 July 1971 see the whole document	1
	-/--	

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

6 June 1997

Date of mailing of the international search report

23. 06. 97

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+ 31-70) 340-3016

Authorized officer

Heywood, C

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP 97/00770

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DE 23 57 951 A (BASF AG) 28 May 1975 see the whole document ---	1
X	DE 22 14 450 A (ETHYLENE-PLASTIQUE S. A.) 5 October 1972 see examples 13,14,17 ---	1
X	US 3 857 803 A (SHENFELD R ET AL) 31 December 1974 see example 5 ---	1
X	DE 864 151 C (FARBENFABRIKEN BAYER AG) 22 January 1953 see the whole document ---	1
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 014, no. 220 (C-0717), 10 May 1990 & JP 02 051531 A (NIPPON OIL & FATS CO LTD), 21 February 1990, see abstract ---	1
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 005, no. 180 (C-079), 19 November 1981 & JP 56 104905 A (NIPPON ZEON CO LTD;OTHERS: 01), 21 August 1981, see abstract ---	1
A	US 5 340 868 A (STRAUSS CARL R ET AL) 23 August 1994 cited in the application see claims ---	1,8,9
A	US 5 427 587 A (ARKENS CHARLES T ET AL) 27 June 1995 cited in the application see example 11 ---	1,9
A	EP 0 583 086 A (ROHM & HAAS) 16 February 1994 cited in the application see claims -----	1,8,9

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

information on patent family members

Inter. Application No
PCT/EP 97/00770

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0116930 A	29-08-84	DE 3305637 A CA 1223883 A JP 59161407 A US 4559159 A	23-08-84 07-07-87 12-09-84 17-12-85
DE 4408688 A	21-09-95	CZ 9500596 A EP 0672720 A SK 33695 A US 5536766 A	15-11-95 20-09-95 11-10-95 16-07-96
EP 0445578 A	11-09-91	DE 4006644 A DE 4012947 A AT 113307 T CA 2037214 A DE 59103307 D	05-09-91 31-10-91 15-11-94 04-09-91 01-12-94
DE 1720712 A	08-07-71	BE 721092 A FR 1580038 A	03-03-69 29-08-69
DE 2357951 A	28-05-75	FR 2251634 A GB 1480368 A US 3985504 A	13-06-75 20-07-77 12-10-76
DE 2214450 A	05-10-72	GB 1366081 A BE 780965 A FR 2130561 A NL 7203882 A,B, US 3784396 A	11-09-74 17-07-72 03-11-72 27-09-72 08-01-74
US 3857803 A	31-12-74	AU 6398273 A GB 1449940 A NL 7407556 A	03-07-75 15-09-76 09-12-74
DE 864151 C		NONE	
US 5340868 A	23-08-94	CA 2141865 A EP 0655988 A JP 7507607 T WO 9500452 A	05-01-95 07-06-95 24-08-95 05-01-95

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No
PCT/EP 97/00770

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 5427587 A	27-06-95	AU 7594694 A	11-05-95
		BR 9404180 A	27-06-95
		CA 2118298 A	23-04-95
		CN 1109931 A	11-10-95
		EP 0651088 A	03-05-95
		FI 944955 A	23-04-95
		JP 7189131 A	25-07-95

EP 0583086 A	16-02-94	AU 667921 B	18-04-96
		AU 4212793 A	28-04-94
		BR 9303315 A	22-03-94
		CA 2101450 A	07-02-94
		CN 1083844 A	16-03-94
		CZ 9301592 A	16-03-94
		FI 933473 A	07-02-94
		HU 66516 A	28-12-94
		JP 6184285 A	05-07-94
		NZ 248215 A	26-09-95
		SK 82993 A	06-04-94
		ZA 9305397 A	07-02-94

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP 97/00770

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES IPK 6 C08F8/30 C08K5/17 D04H1/64 D06M15/263 D06N3/04		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK		
B. RECHERCHIERTE GEBIETE Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) IPK 6 C08F C08K D06M D06N		
Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen		
Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)		
C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP 0 116 930 A (BASF AG) 29.August 1984 in der Anmeldung erwähnt siehe Seite 9, Zeile 33 - Zeile 39; Beispiele 4-22 ---	1
X	DE 44 08 688 A (BASF AG) 21.September 1995 in der Anmeldung erwähnt siehe Seite 2, Zeile 5 - Zeile 6 siehe Seite 2, Zeile 46 - Zeile 59 ---	1,8,9
X	EP 0 445 578 A (BASF AG) 11.September 1991 in der Anmeldung erwähnt siehe Spalte 1, Zeile 43 - Spalte 2, Zeile 6 siehe Spalte 3, Zeile 10 - Zeile 28 --- -/--	1,8,9
<div style="display: flex; justify-content: space-between;"> <input checked="" type="checkbox"/> Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen <input checked="" type="checkbox"/> Siehe Anhang Patentfamilie </div>		
<div style="display: flex;"> <div style="flex: 1;"> <p>* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :</p> <p>* "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist</p> <p>* "E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist</p> <p>* "L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)</p> <p>* "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht</p> <p>* "P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist</p> </div> <div style="flex: 1;"> <p>* "T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist</p> <p>* "X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden</p> <p>* "Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist</p> <p>* "Z" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist</p> </div> </div>		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche <div style="text-align: center; font-weight: bold;">6. Juni 1997</div>		Absendedatum des internationalen Recherchenberichts <div style="text-align: center; font-weight: bold;">23. 06. 97</div>
Name und Postanschrift der Internationale Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax (+ 31-70) 340-3016		Bevollmächtigter Bediensteter <div style="text-align: center; font-weight: bold;">Heywood, C</div>

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP 97/00770

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	DE 17 20 712 A (FARBENFABRIKEN BAYER AG) 8.Juli 1971 siehe das ganze Dokument ---	1
X	DE 23 57 951 A (BASF AG) 28.Mai 1975 siehe das ganze Dokument ---	1
X	DE 22 14 450 A (ETHYLENE-PLASTIQUE S. A.) 5.Oktober 1972 siehe Beispiele 13,14,17 ---	1
X	US 3 857 803 A (SHENFELD R ET AL) 31.Dezember 1974 siehe Beispiel 5 ---	1
X	DE 864 151 C (FARBENFABRIKEN BAYER AG) 22.Januar 1953 siehe das ganze Dokument ---	1
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 014, no. 220 (C-0717), 10.Mai 1990 & JP 02 051531 A (NIPPON OIL & FATS CO LTD), 21.Februar 1990, siehe Zusammenfassung ---	1
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 005, no. 180 (C-079), 19.November 1981 & JP 56 104905 A (NIPPON ZEON CO LTD;OTHERS: 01), 21.August 1981, siehe Zusammenfassung ---	1
A	US 5 340 868 A (STRAUSS CARL R ET AL) 23.August 1994 in der Anmeldung erwähnt siehe Ansprüche ---	1,8,9
A	US 5 427 587 A (ARKENS CHARLES T ET AL) 27.Juni 1995 in der Anmeldung erwähnt siehe Beispiel 11 ---	1,9
A	EP 0 583 086 A (ROHM & HAAS) 16.Februar 1994 in der Anmeldung erwähnt siehe Ansprüche -----	1,8,9

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 97/00770

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 0116930 A	29-08-84	DE 3305637 A CA 1223883 A JP 59161407 A US 4559159 A	23-08-84 07-07-87 12-09-84 17-12-85
DE 4408688 A	21-09-95	CZ 9500596 A EP 0672720 A SK 33695 A US 5536766 A	15-11-95 20-09-95 11-10-95 16-07-96
EP 0445578 A	11-09-91	DE 4006644 A DE 4012947 A AT 113307 T CA 2037214 A DE 59103307 D	05-09-91 31-10-91 15-11-94 04-09-91 01-12-94
DE 1720712 A	08-07-71	BE 721092 A FR 1580038 A	03-03-69 29-08-69
DE 2357951 A	28-05-75	FR 2251634 A GB 1480368 A US 3985504 A	13-06-75 20-07-77 12-10-76
DE 2214450 A	05-10-72	GB 1366081 A BE 780965 A FR 2130561 A NL 7203882 A,B, US 3784396 A	11-09-74 17-07-72 03-11-72 27-09-72 08-01-74
US 3857803 A	31-12-74	AU 6398273 A GB 1449940 A NL 7407556 A	03-07-75 15-09-76 09-12-74
DE 864151 C		KEINE	
US 5340868 A	23-08-94	CA 2141865 A EP 0655988 A JP 7507607 T WO 9500452 A	05-01-95 07-06-95 24-08-95 05-01-95

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 97/00770

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 5427587 A	27-06-95	AU 7594694 A	11-05-95
		BR 9404180 A	27-06-95
		CA 2118298 A	23-04-95
		CN 1109931 A	11-10-95
		EP 0651088 A	03-05-95
		FI 944955 A	23-04-95
		JP 7189131 A	25-07-95

EP 0583086 A	16-02-94	AU 667921 B	18-04-96
		AU 4212793 A	28-04-94
		BR 9303315 A	22-03-94
		CA 2101450 A	07-02-94
		CN 1083844 A	16-03-94
		CZ 9301592 A	16-03-94
		FI 933473 A	07-02-94
		HU 66516 A	28-12-94
		JP 6184285 A	05-07-94
		NZ 248215 A	26-09-95
		SK 82993 A	06-04-94
		ZA 9305397 A	07-02-94
